

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181664

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl. C10M161/00
// (C10M161/00
C10M145:14
C10M139:00)
C10N 20:02
C10N 30:00
C10N 30:02
C10N 30:06
C10N 40:25

(21)Application number : 11-365445

(71)Applicant : NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

(22)Date of filing : 22.12.1999

(72)Inventor : KURIHARA ISAO
IGARASHI JINICHI
INOUE KIYOSHI

(54) ENGINE OIL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an engine oil composition excellent in low fuel consumption and low temperature viscosity characteristics and having little evaporation loss.

SOLUTION: This engine oil composition comprises (A) a lubricant base oil having 2-6 mm²/s dynamic viscosity at 100° C, ≥120 viscosity index and ≤15 mass % of a total aromatic content added with (B) a polymethacrylate-based viscosity index-improving agent in an amount to cause 4.0-9.3 mm²/s dynamic viscosity at 100° C. For further improving its performance, molybdenum dithiocarbamate is further added to the engine oil composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181664

(P2001-181664A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 1 0 M 161/00		C 1 0 M 161/00	4 H 1 0 4
// (C 1 0 M 161/00		(C 1 0 M 161/00	
145: 14		145: 14	
139: 00)		139: 00)	Z
C 1 0 N 20: 02		C 1 0 N 20: 02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-365445

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社
東京都港区西新橋 1 丁目 3 番12号

(72) 発明者 栗原 功

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三
菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(72) 発明者 五十嵐 仁一

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三
菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(74) 代理人 100093540

弁理士 岡澤 英世 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジン油組成物

(57) 【要約】

【課題】 低燃費性、低温粘度特性に優れ、蒸発損失の少ないエンジン油組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 100℃での動粘度が2~6 mm²/sであり、粘度指数が120以上、かつ全芳香族含有量が15質量%以下の潤滑油基油に、(B) ポリメタクリレート系粘度指数向上剤を、組成物の100℃での動粘度が4.0~9.3 mm²/sとなるような量を含ませてなるエンジン油組成物を提供する。また、さらなる性能の改善のためにモリブデンジチオカーバメートをさらに含有させてなるエンジン油組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 100℃での動粘度が2～6 mm²/sであり粘度指数が120以上、かつ全芳香族含有量が15質量%以下の潤滑油基油に、(B) ポリメタクリレート系粘度指数向上剤を、組成物の100℃での動粘度が4.0～9.3 mm²/sとなるような量を含有させてなることを特徴とするエンジン油組成物。

【請求項2】 (A) 100℃での動粘度が2～6 mm²/sであり粘度指数が120以上、かつ全芳香族含有量が15質量%以下の潤滑油基油に、(B) ポリメタクリレート系粘度指数向上剤を、組成物の100℃での動粘度が4.0～9.3 mm²/sとなるような量及び (C) モリブデンジチオカーバメートを含むことを特徴とするエンジン油組成物。

【請求項3】 ポリメタクリレート系粘度指数向上剤の重量平均分子量が180,000以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエンジン油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエンジン油組成物に関し、詳しくは、低燃費性及び低温粘度特性に優れ、蒸発損失の少ないエンジン油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】石油危機を契機に実施され始めた自動車の低燃費化は、資源保護及び環境保護の観点から今後も依然、重要課題の一つである。自動車の燃費向上は車体重量の軽量化、燃焼の改善及びエンジンの低摩擦化により行われてきた。エンジンの低摩擦化には動弁系構造の改良、ピストンリングの本数低減、摺動部材の表面粗さ低減、及び低燃費エンジン油の使用、等がある。これらのなかで低燃費エンジン油の使用は費用/性能比が優れていることから、市場においても一般的になってきており、エンジン油には摩擦低減に有効な添加剤として摩擦低減剤(FM)が添加されている。しかし摩擦低減剤の機能を十分発揮させるためには、基油の選択やその他のエンジン油添加剤の処方重要である。このような低燃費性を有するエンジン油として、特開平8-302378号公報には、特定の基油に、アルカリ土類金属サリレート系清浄剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ポリブチルコハク酸イミド系無灰分散剤、フェノール系無灰酸化防止剤、モリブデンジチオカーバメート系摩擦低減剤及び粘度指数向上剤をそれぞれ特定量含有してなるエンジン油組成物が開示されている。エンジン油にさらなる低燃費性を付与するためには、エンジン油の低粘度化が一つの手段であるが、低粘度エンジン油に関する基油や添加剤等についての検討は充分にされていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の低燃費性を有するエンジン油よりもさらに低粘度化を図り、

適切な添加剤を配合することにより、優れた低燃費性及び低温粘度特性に優れ、蒸発損失の少ないエンジン油組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記要求性能を満たすエンジン油を開発すべく検討を重ねた結果、特定の基油に、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤を特定量含有させることにより、低燃費性及び低温粘度特性に優れ、蒸発損失の少ないエンジン油組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A) 100℃での動粘度が2～6 mm²/sであり、粘度指数が120以上、かつ全芳香族含有量が15質量%以下の潤滑油基油に、(B) ポリメタクリレート系粘度指数向上剤を、組成物の100℃での動粘度が4.0～9.3 mm²/sとなるような量を含有させてなることを特徴とするエンジン油組成物に関するものである。

【0005】また本発明は、(A) 100℃での動粘度が2～6 mm²/sであり、粘度指数が120以上、かつ全芳香族含有量が15質量%以下の潤滑油基油に、(B) ポリメタクリレート系粘度指数向上剤を、組成物の100℃での動粘度が4.0～9.3 mm²/sとなるような量、及び(C) モリブデンジチオカーバメートを含むことを特徴とするエンジン油組成物に関するものである。前記ポリメタクリレート系粘度指数向上剤の重量平均分子量は180,000以上であることが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明のエンジン油組成物における(A)成分である潤滑油基油の100℃での動粘度の上限値は、6 mm²/s、好ましくは5 mm²/sであり、一方、100℃での動粘度の下限値は、2 mm²/s、好ましくは3 mm²/sである。基油の100℃での動粘度が上記上限値を越える場合は、流体抵抗が大きくなるため潤滑箇所での摩擦損失が大きくなり、一方、基油の100℃での動粘度が上記下限値未満の場合は、潤滑箇所での油膜形成が不十分であるため潤滑性に劣り、また基油の蒸発損失が大きくなるため、それぞれ好ましくない。

【0007】また本発明のエンジン油組成物における基油の粘度指数は120以上であることが必要である。これにより低温粘度特性が優れたエンジン油組成物とすることができる。この基油の粘度指数が120未満である場合、低温粘度特性を良くするためには、より低粘度の基油を配合しなければならず、その結果、エンジン油の蒸発損失量の増加やエンジン油の粘度上昇を招くため好ましくない。本発明のエンジン油組成物における基油の全芳香族含有量の上限値は、15質量%、好ましくは10質量%、最も好ましくは5質量%である。基油の全芳香族含有量が上記上限値を越える場合は、本発明で使用

する各添加剤との相乗効果が得られないため好ましくない。一方、基油の全芳香族含有量の下限値には格別な限定はないが、全芳香族含有量が2質量%未満の場合は、各種添加剤が基油に対し十分な溶解性を有さない場合があるので、全芳香族含有量は2質量%以上であるのが特に好ましい。

【0008】なお、本発明でいう全芳香族含有量とは、ASTM D2549に準拠して測定した芳香族留分 (aromatic fraction) 含有量を意味し、通常、この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンの他、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、四環以上のベンゼン環が縮合した化合物、又はピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。本発明の基油としては、鉱油系潤滑油、合成油系潤滑油又はこれらの中から選ばれる2種以上の潤滑油の任意混合割合の混合物等が使用できる。例えば、鉱油系潤滑油、鉱油系潤滑油と芳香族分非含有合成油系潤滑油との混合油、芳香族分含有合成油系潤滑油と芳香族分非含有合成油系潤滑油との混合油等が例示できる。

【0009】なお、ここでいう鉱油系潤滑油としては、単独の鉱油系潤滑油だけでなく、2種以上の鉱油系潤滑油の混合物をも意味している。従って、例えば基油として2種以上の鉱油系潤滑油を用いる場合、混合後の全芳香族含有量が15質量%以下となる限りにおいては、全芳香族含有量が15質量%以下の鉱油系潤滑油の混合油だけでなく、全芳香族含有量が15質量%以下の鉱油系潤滑油と全芳香族含有量が15質量%を超える鉱油系潤滑油との混合油も基油として用いることができる。さらに、鉱油系潤滑油と芳香族分非含有合成油系潤滑油の混合油を使用する場合、混合油の全芳香族含有量が15質量%以下である限りにおいては、使用する鉱油系潤滑油の全芳香族含有量は15質量%を超えても良い。鉱油系潤滑油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの等が例示できる。また芳香族分含有合成油系潤滑油としては、具体的には、アルキルナフタレン、アルキルベンゼン等が例示できる。

【0010】芳香族分非含有合成油系潤滑油としては、具体的には、ポリブテン又はその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- α -オレフィン又はその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジトリデシルアジベート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンベラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエ

ート、ペンタエリスリトールベラルゴネート等のポリオールエステル又はこれらの混合物等が例示できる。なお、これらの潤滑油はそれぞれ固有の粘度-温度特性、すなわち粘度指数を示すが、本発明における潤滑油基油としての粘度指数が120以上となる限りにおいては、前記潤滑油単独の粘度指数が120未満のものであっても、これと120以上のものを適宜組み合わせ使用することができる。

【0011】本発明の(B)成分は、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤であり、組成物の100℃における動粘度が4.0~9.3mm²/sとなるよう配合する。組成物の100℃における動粘度が9.3mm²/sを超える場合、さらなる低燃費性の付与が不十分であり、また、組成物の100℃における動粘度が4.0mm²/s未満では低粘度化による低燃費性、低温粘度特性は改善されるものの、エンジン油組成物としての潤滑性が不十分となるため、それぞれ好ましくない。本発明のエンジン油組成物においてはポリメタクリレート系粘度指数向上剤を用いることで基油との組み合わせにより、粘度指数向上効果に優れ、低温での増粘効果が小さく、さらに流動点降下作用に優れる。本発明のエンジン油組成物には、低温特性を特に優れたものとするために、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤の使用が欠かせない。これに対し、公知のオレフィンコポリマー系粘度指数向上剤を用いた場合には本発明の効果が十分に得られない。本発明のポリメタクリレート系粘度指数向上剤としては潤滑油の粘度指数向上剤として使用される任意の非分散型又は分散型のポリメタクリレート化合物が使用可能である。非分散型のポリメタクリレート系粘度指数向上剤としては下記一般式(1)で表わされる化合物の重合体が挙げられる。

【0012】

【化1】

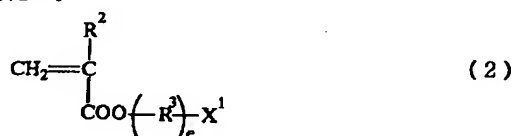


【0013】上記(1)式中、R¹は炭素数1~18のアルキル基を示しており、これは直鎖状でも分枝状でも良く、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が例示できる。また分散型のポリメタクリレート系粘度指数向上剤としては、具体的には例えば、上記の一般式(1)で表される化合物の中から選ばれる1種又は2種以上のモノマーと、下記の一般式(2)又は(3)で表される化合物の中から選ばれる1

種又は2種以上の含窒素モノマーを共重合して得られる共重合体等が好ましいものとして挙げられる。

【0014】

〔化2〕



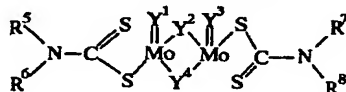
【0015】

〔化3〕



【0016】上記(2)式及び(3)式中、 R^2 及び R^4 は、それぞれ個別に、水素原子又はメチル基を示す。 R^3 は炭素数2～18のアルキレン基を示し、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等のアルキレン基（これらアルキレン基は直鎖状でも分枝状でも良い）が例示できる。 e は0又は1の整数を示し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ個別に、窒素原子を1～2個、酸素原子を0～2個含有するアミン残基又は複素環残基をそれぞれ示している。この X^1 及び X^2 としては、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、トリイジノ基、キシリジノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、モルホリノ基、ピロリル基、ピロリノ基、ビリジル基、メチルビリジル基、ピロリジニル基、ビペリジニル基、キノニル基、ピロリドニル基、ピロリドノ基、イミダゾリノ基、ピラジノ基等が好ましいものとして例示できる。

【0017】一般式(2)又は(3)で表わされる含窒素モノマーとして好ましいものとしては、具体的には、*



【0020】上記(4)式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ同一でも異なってもよく、炭素数2～18のアルキル基やアルキルアール基等の炭化水素基を示し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 はそれぞれ個別に、S（硫黄原子）又はO（酸素原子）を示す。ここでいうアルキル基には1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基が含まれ、これらは直鎖状でも分枝状でもよい。アルキル基の好ましい具体例としてはエチル基、プロピル

*ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジエチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-メチル-5-ビニルビリジン、モルホリノメチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン及びこれらの混合物等が例示できる。なお、本発明のエンジン油組成物におけるポリメタクリレート系粘度指数向上剤の重量平均分子量としては、特に制限はなく使用され、エンジン油組成物の低温粘度特性が改善される。しかしながら、エンジン油組成物の性能をさらに改善するためのポリメタクリレート系粘度指数向上剤の重量平均分子量は、好ましくは下限値が180,000であり、より好ましくは190,000である。ポリメタクリレート系粘度指数向上剤の重量平均分子量が180,000以上であれば、さらに低温粘度特性を改善するための粘度指数向上剤の配合量を少なくでき、コスト的に有利となるだけでなく、配合量を少なくすることで剪断安定性をより改善でき、初期のエンジン油組成物の性能維持が可能となる。またポリメタクリレート系粘度指数向上剤の重量平均分子量の上限値は、特に制限はなく、取扱いの容易さ等を考慮すると500,000以下が特に好ましく、400,000以下がさらに好ましい。

【0018】本発明のエンジン油組成物におけるポリメタクリレート系粘度指数向上剤の含有量は、前述したように、本発明のエンジン油組成物の100℃における動粘度が4.0～9.3mm²/sになるような量を含有するものである。エンジン油組成物の100℃における動粘度がこの粘度範囲に入る限りにおいて、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤の含有量は任意であるが、通常、その含有量はエンジン油組成物全量基準で0.5～10質量%程度である。本発明のエンジン油組成物には、さらに低燃費性を付与するために下記の一般式(4)で表されるモリブデンジチオカーバメートを単独又はそれらの混合物を配合することができる。

【0019】

〔化4〕

(4)

基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基等が挙げられる。またアルキルアール基の好ましい具体例としてはブチルフェニル基、ノニルフェニル基等が挙げられる。【0021】本発明のエンジン油組成物に用いることができるモリブデンジチオカーバメートの好ましい具体例を摘記すると、硫化モリブデンジエチルジチオカーバメート、硫化モリブデンジプロピルジチオカーバメート、

ト、硫化モリブデンジブチルジチオカーバメート、硫化モリブデンジベンチルジチオカーバメート、硫化モリブデンジヘキシルジチオカーバメート、硫化モリブデンジオクチルジチオカーバメート、硫化モリブデンジデシルジチオカーバメート、硫化モリブデンジドデシルジチオカーバメート、硫化モリブデンジトリデシルジチオカーバメート、硫化モリブデンジ（ブチルフェニル）ジチオカーバメート、硫化モリブデンジ（ノニルフェニル）ジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジエチルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジプロピルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジブチルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジベンチルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジヘキシルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジオクチルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジデシルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジドデシルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジトリデシルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジ（ブチルフェニル）ジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジ（ノニルフェニル）ジチオカーバメート等を挙げることができる。これらの各化合物はもちろん混合使用することができる。

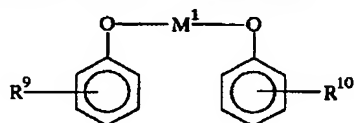
【0022】モリブデンジチオカーバメートの含有量の上限値は、エンジン油組成物全量基準で、モリブデン濃度換算で0.15質量%、好ましくは0.10質量%である。上記上限値を超える場合はエンジン油劣化時に油不溶性のスラッジが発生するため好ましくない。モリブデンジチオカーバメートの含有量の下限値は、特に制限はないが、摩擦低減効果を十分に得るためには、エンジン油組成物全量基準で、モリブデン濃度換算で0.02質量%、より好ましくは0.04質量%である。本発明のエンジン油組成物は以上述べたように、特定の基油にポリメタクリレート系粘度指数向上剤を含有させて特定粘度とすることにより、低燃費性及び低温粘度特性に優れ、蒸発損失を少なくすることができる。また、ポリメタクリレート系粘度指数向上剤の重量平均分子量を180,000以上とすることで低燃費性及び低温粘度特性がより優れたものとなり、さらにモリブデンジチオカーバメートを含有することで、より高レベルの低燃費性を持たせることができる。そして、これらの各種性能やエンジン油組成物として必要な各種性能をさらに高める目的で、公知のエンジン油用添加剤を単独で、又は数種類*

* 組み合わせた形で、本発明のエンジン油組成物に配合することができる。

【0023】配合可能な公知の添加剤としては、アルカリ土類金属系清浄剤、無灰分散剤、摩耗防止剤、無灰酸化防止剤、モリブデンジチオカーバメート以外の摩擦低減剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤等が挙げられる。アルカリ土類金属系清浄剤としては、潤滑油に用いられる任意のアルカリ土類金属系化合物が使用可能であるが、具体的には例えば、アルカリ土類金属スルフォネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属サリシレートの中から選ばれる1種又は2種以上の金属系清浄剤等が挙げられる。アルカリ土類金属スルフォネートとしては、分子量300~1500、好ましくは400~700のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／又はカルシウム塩であり、カルシウム塩が好ましく用いられる。

【0024】上記アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等が挙げられる。ここでいう石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸等が用いられる。また合成スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、ポリオレフィンベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレン等のアルキルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられる。またこれらアルキル芳香族化合物をスルホン化の際のスルホン化剤としては特に制限はないが、通常、発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。アルカリ土類金属フェネートとしては、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応物のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／又はカルシウム塩が挙げられ、例えば下記

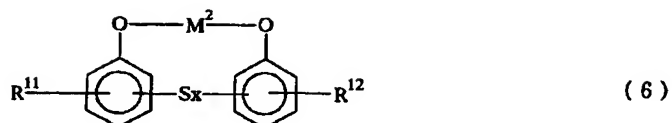
【0025】
【化5】



(5)

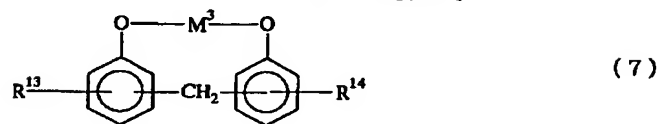
【0026】

【化6】



[0027]

* * 【化7】

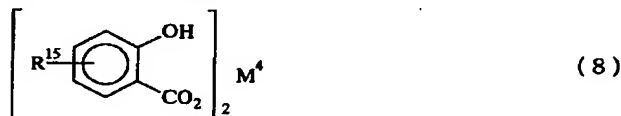


【0028】式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数4～30、好ましくは6～18の直鎖又は分枝のアルキル基を示し、 M^1 、 M^2 及び M^3 は、それぞれアルカリ土類金属、好ましくはカルシウム及び／又はマグネシウムを示し、 x は1または2を示す。上式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} としては、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコ※

※シル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基でもよい。アルカリ土類金属サリシレートとしては、アリキルサリチル酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／又はカルシウム塩が挙げられ、例えば下記の一般式(8)で表されるものを挙げることができる。

【0029】

【化8】



【0030】式中、 R^{15} は炭素数4～30、好ましくは6～18の直鎖又は分枝のアルキル基を示し、 M^4 はアルカリ土類金属、好ましくはカルシウム及び／又はマグネシウムを示す。 R^{15} としては、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた1級アルキル基、2級アルキル基又は3級アルキル基でもよい。

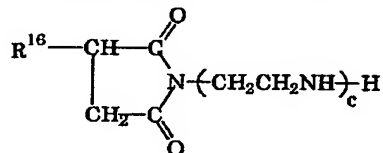
【0031】また、アルカリ土類金属スルフォネート、アルカリ土類金属フェネート及びアルカリ土類金属サリシレートとしては、上記のアルキル芳香族スルホン酸、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応物、アリキルサリチル酸等を直接、マグネシウム及び／又はカルシウムのアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等のアルカリ土類金属塩基と反応させたり、又は一度ナトリウム塩

やカリウム塩等のアルカリ金属塩としてからアルカリ土類金属塩と置換させること等により得られる中性(正塩)アルカリ土類金属スルフォネート、中性(正塩)アルカリ土類金属フェネート及び中性(正塩)アルカリ土類金属サリシレートだけでなく、中性アルカリ土類金属スルフォネート、中性アルカリ土類金属フェネート及び中性アルカリ土類金属サリシレートと過剰のアルカリ土類金属塩やアルカリ土類金属塩基を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性アルカリ土類金属スルフォネート、塩基性アルカリ土類金属フェネート及び塩基性アルカリ土類金属サリシレートや、炭酸ガスの存在下で中性アルカリ土類金属スルフォネート、中性アルカリ土類金属フェネート及び中性アルカリ土類金属サリシレートをアルカリ土類金属の炭酸塩又はホウ酸塩を反応させることにより得られる過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属スルフォネート、過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属フェネート及び過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属サリシレートも含まれる。

【0032】本発明においては、上記の中性アルカリ土類金属塩、塩基性アルカリ土類金属塩、過塩基性(超塩基性)アルカリ土類金属塩及びこれらの混合物等を用いることができる。金属系清浄剤は、通常、軽質潤滑油基

油等で希釈された状態で市販されており、また入手可能であるが、一般的に、その金属含有量が1.0～2.0質量%、好ましくは2.0～16質量%のものを用いるのが望ましい。本発明で用いるアルカリ土類金属系清浄剤の全塩基価は任意であるが、酸化防止性及び低燃費性に優れる点から、通常、全塩基価が30～400mg KOH/g、好ましくは150～300mg KOH/gのものを用いるのが望ましい。なおここでいう全塩基価は、JIS K2501(1992)の「石油製品及び潤滑油-中和価試験方法」の7.に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価を意味している。

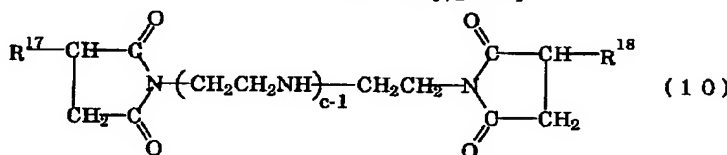
【0033】本発明のエンジン油組成物におけるアルカ



(9)

【0035】

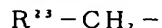
※ ※ 【化10】



(10)

【0036】上記(9)、(10)式中、 R^{15} 、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ個別に、数平均分子量900～3500、好ましくは1000～3000のポリブテニル基を示し、 c は2～5の数値を示している。これらポリブテニルコハク酸イミド系無灰分散剤の製法は特に制限はないが、例えば数平均分子量900～3500のポリブテン又は数平均分子量900～3500の塩素化ポリブテンを無水マレイン酸と100～200℃で反応させて得られるポリブテニルコハク酸をポリアミンと反応させることにより得ることができる。ポリアミンとしては、具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等が例示できる。

【0037】ポリブテニルコハク酸イミドの含有量の上限値は、エンジン油組成物全量基準で窒素元素濃度換算で0.20質量%、好ましくは0.10質量%である。上記上限値を超える場合は、ゴムシール剤に悪影響を与えるため好ましくない。また、ポリブテニルコハク酸イミドの含有量の下限値は、特に制限はないが、より充分な低燃費性を得るための下限値としてはエンジン油組成物全量基準で窒素元素濃度換算で0.05質量%、より★



上記(12)式中、 R^{21} は炭素数1～17、好ましくは炭素数3～11の直鎖又は分枝のアルキル基を示している。 R^{23} としては、具体的には、メチル基、エチル基、

※リ土類金属系清浄剤の含有量は任意であるが、通常、組成物全量基準で、1.0～10.0質量%、好ましくは1.0～8.0質量%、より好ましくは1.5～5.0質量%である。この含有量が10.0質量%を超える場合は、燃費低減効果に劣る恐れがある。無灰分散剤としては、潤滑油に用いられる任意のポリブテニルコハク酸イミドが好ましく、特に、一般式(9)で表されるモノイミド、一般式(10)で表されるビスイミド及びこれらを有機酸やホウ酸で変性したものが好ましい具体例として挙げられる。

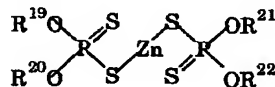
【0034】

【化9】

★好ましくは0.06質量%である。また、本発明のエンジン油組成物には上記の他に長鎖アルキルポリアミン、長鎖脂肪酸とポリアミンのアミド等の無灰分散剤も単独又は2種類以上を任意に混合して、あるいは上記ポリブテニルコハク酸イミド系無灰分散剤と組み合わせて任意に配合することができる。摩耗防止剤としては、下記一般式(11)で表わされる化合物の中から選ばれた1種のジアルキルジチオリン酸亜鉛又は2種類以上のジアルキルジチオリン酸亜鉛混合物が挙げられる。

【0038】

【化11】



(11)

【0039】上記(11)式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ個別に、炭素数2～18、好ましくは炭素数4～12の第1級アルキル又は炭素数3～18、好ましくは炭素数3～10の第2級アルキル基を示している。炭素数2～18の第1級アルキル基とは、以下の一般式(12)で表される基のことである。

【0040】

(12)

プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペン

タデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基等のアルキル基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が例示できる。また、炭素数3～18の第2級アルキル基とは、以下の一般式（13）で表される基のことである。

【0041】

【化12】



【0042】上記（13）式中、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ個別に、炭素数1～16、好ましくは炭素数1～8であり、かつ R^{24} 及び R^{25} の合計炭素数が2～17、好ましくは2～9である直鎖又は分枝アルキル基を示している。 R^{24} 及び R^{25} としては、具体的には、それぞれ個別に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等のアルキル基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い）が例示できる。

【0043】ジアルキルジチオリン酸亜鉛の含有量の上限値は、組成物全量基準でリン元素濃度換算で0.10質量%、好ましくは0.09質量%である。この含有量が上記上限値を超える場合は、三元触媒の被毒を加速して排気ガスに悪影響がでるため好ましくない。またジアルキルジチオリン酸亜鉛の含有量の下限値は、特に制限はないが、エンジン油劣化後の摩擦係数を低く維持するために、すなわち低燃費性をより持続させるために好ましい下限値として、組成物全量基準でリン元素濃度換算で0.04質量%であり、より好ましくは0.06質量%である。なお、本発明のエンジン油組成物には、上記ジアルキルジチオリン酸亜鉛以外にも有機亜リン酸エステル、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アルコール等の摩擦低減剤を任意にそれぞれ単独又は2種以上混合して、あるいは上記ジアルキルジチオリン酸亜鉛と任意に組み合わせて配合することができる。

【0044】無灰酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられるフェノール系無灰酸化防止剤が好ましく用いられる。フェノール系無灰酸化防止剤としては、特に、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2'-

2'-イソブチリデンビス(4, 6-ジメチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-α-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4(N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、2, 2'-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート及びこれらの混合物等が好ましい具体例として挙げられる。

【0045】本発明のエンジン油組成物には無灰酸化防止剤として上記フェノール系無灰酸化防止剤を単独又は2種類以上を配合しても良く、またフェニル-α-ナフチルアミン、アルキルフェニル-α-ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミン等のアミン系の無灰酸化防止剤を単独又は2種類以上を配合しても良い。あるいは上記フェノール系無灰酸化防止剤とアミン系無灰酸化防止剤を組み合わせて配合しても良い。上記無灰酸化防止剤の含有量の上限値は、エンジン油組成物全量基準で3.0質量%、好ましくは2.0質量%であり、上限値を超える場合は、配合量に見合った十分な酸化防止性が得られないため好ましくない。一方、下限値は、特に制限はないが、エンジン油劣化後の摩擦係数をより低く維持するためには、エンジン油組成物全量基準で好ましくは0.1質量%、より好ましくは0.3質量%である。本発明においてはモリブデンジチオカーバメート以外の他の摩擦低減剤を、本発明のエンジン油組成物に任意に配合することができる。これらの摩擦低減剤としては、モリブデンジチオホスフェート、二硫化モリブデン、長鎖脂肪酸アミン、長鎖脂肪酸、長鎖脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸アルコール等が挙げられる。

【0046】本発明のエンジン油組成物に配合できる上記以外の添加剤としては、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエ

テル等の防錆剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤に代表される抗乳化剤；イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1, 3, 4-チアジアゾールポリスルフィド、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、 β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等の金属不活性化剤；シリコン、フルオロシリコール、フルオロアルキルエーテル等の消泡剤が挙げられる。

【0047】これらの添加剤を本発明のエンジン油組成物に添加する場合には、その添加量はエンジン油組成物全量基準で、防錆剤、抗乳化剤ではそれぞれ0.1～1.5質量%、消泡剤では0.0005～1質量%、金属不活性化剤では0.005～1質量%の範囲で通常選ばれる。本発明のエンジン油組成物は、2輪車、4輪車等のガソリンエンジン、陸用ディーゼルエンジン、船用ディーゼルエンジン等の潤滑油として好ましく使用することができる。

【0048】

【実施例】以下に本発明の内容を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。なお実施例及び比較例に用いたエンジン油の性能は以下に示す性能評価試験により評価した。

(1) エンジンモータリング試験

回転数1500rpm、油・水温80℃の条件において、モータリングによるエンジン全体の摩擦トルクを測定した。一般にこの値が小さいほど各部のフリクション

ロスが小さく、低燃費性に優れたエンジン油と評価される。

(2) NOACK蒸発性試験 (ASTM D 5880)

試験油を一定の減圧下にて250℃に加熱し、1時間後の蒸発量を評価するもので、一般にこの値が小さいほど実走行中におけるエンジン油の消費量が小さいと評価される。

(3) CCS粘度 (ASTM D 5293)

一般に低温におけるクランキング性能を評価するもので、この値が低いほど低温粘度特性に優れる。

【0049】(実施例1～3)表1に実施例1～3の組成及びエンジン油の性能評価試験の結果を示す。各油は動粘度(100℃)および高温高せん断粘度(150℃)がほぼ同じになるよう調整されている。表1から実施例1～3のエンジン油は低燃費性に優れ、蒸発損失が少なく、低温粘度特性に優れていることがわかる。ポリメタクリレート系粘度指数向上剤の重量平均分子量は150,000の時より250,000の時の方がより優れ、またモリブデンジチオカーバメートを配合すると、さらに低燃費性に優れることがわかる。

【0050】(比較例1～3)表1に比較例1～3の組成及びエンジン油の性能評価試験の結果を示す。基油の粘度指数が100の場合(比較例1)では低燃費性、蒸発性、低温粘度特性に劣る。また、粘度指数向上剤がオレフィンコポリマー系の場合(比較例2)、低燃費性、蒸発性、低温粘度特性に劣る。さらに、動粘度が9.3以上(比較例3)ではモリブデンジチオカーバメートが配合されていても低燃費性能に劣る。

【0051】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基油Ⅰ ¹⁾	質量%	85.9	85.9	84.3	79.7	82.3
基油Ⅱ ²⁾	質量%				4.2	
基油Ⅲ ³⁾	質量%					
粘度指数向上剤Ⅰ ⁴⁾	質量%	4.0			85.9	
粘度指数向上剤Ⅱ ⁵⁾	質量%		4.0	4.0		6.0
粘度指数向上剤Ⅲ ⁶⁾	質量%				6.0	
MODTC ⁷⁾	質量%			1.6		1.6
添加剤パッケージ ⁸⁾	質量%	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
動粘度 (100℃)	mm ² /s	8.25	8.33	8.32	8.39	8.24
高温高せん断粘度 (150℃)	mPa·s	2.82	2.83	2.61	2.62	2.75
エンジンモータリング摩擦トルク試験 H-m		(○)	(○)	(◎)	(×)	(×)
NOAC蒸発性		(○)	(○)	(○)	(×)	(○)
	質量%	14	14	14	22	17
CCS粘度 (-25℃)		(○)	(○)	(○)	(×)	(○)
	mPa·s	3250	3200	3270	4630	3300

1) 水素化分解鉱油; 100℃動粘度4.2mm²/s、全芳香族分3.1質量%、粘度指数125

2) 水素化分解鉱油; 100℃動粘度2.8mm²/s、全芳香族分2.1質量%、粘度指数104

3) 溶剤精製鉱油; 100℃動粘度4.5mm²/s、全芳香族分25.3質量%、粘度指数100

4) ポリメタクリレート系粘度指数向上剤; 重量平均分子量150,000

5) ポリメタクリレート系粘度指数向上剤; 重量平均分子量250,000

6) オレフィンコポリマー系粘度指数向上剤; 重量平均分子量250,000

7) 下記式で表わされるモリブデンジチオカーバメート; モリブデン濃度4.8質量%、

式中Rは炭素数8又は13のアルキル基、YはO又はSを示す。



8) カルシウムスルフォネート、カルシウムサリシレート、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、コハク酸イミド系無灰分散剤、フェノール系酸化防止剤、消泡剤、防錆剤を含有する添加剤混合物。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば低*

* 燃費性及び低温粘度特性に優れ、蒸発損失の少ない、優れたエンジン油組成物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 1 0 N 30:00

C 1 0 N 30:00

Z

30:02

30:02

30:06

30:06

40:25

40:25

(72)発明者 井上 清

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三

菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

F ターム (参考) 4H104 BG10C CB08C DA02A EA02A

EA02Z EA03C EA21A EB02

FA06 LA01 LA04 LA20 PA41